

OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent number: JP2004005767
Publication date: 2004-01-08
Inventor: ABE MIKIKO; YUZURIHARA HAJIME; SUZUKI EIKO;
DEGUCHI KOJI; MIURA YUJI
Applicant: RICOH KK
Classification:
- **international:** G11B7/24; B41M5/26
- **european:**
Application number: JP20020153031 20020527
Priority number(s): JP20020100273 20020402; JP20020153031 20020527

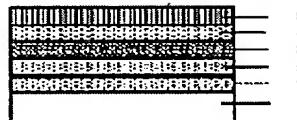
[Report a data error here](#)

Abstract of JP2004005767

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium having the satisfied sensitivity and repeated recording property and also capable of recording with the high speed and high density, in the phase transition type optical recording medium.

<P>SOLUTION: This optical recording medium is constituted so that a lower protective layer 2, a recording layer 3 reversibly changing phase between an amorphous phase and a crystalline phase, an upper protective layer 4, and a reflective layer 5 having the main component such as Ag are laminated in this order on a transparent substrate 1, and the upper protective layer 4 consists of $ZrO<SB>2</SB>$, $SiO<SB>2</SB>$, $TiO<SB>2</SB>$ and $X<SB>1</SB>$, and the $X<SB>1</SB>$ is at least one kind among $Y<SB>2</SB>O<SB>3</SB>$, CeO , $Al<SB>2</SB>O<SB>3</SB>$, MgO , CaO , $Nb<SB>2</SB>O<SB>5</SB>$ and rare earth oxides. Also, a lower 2nd protective layer 6 is arranged between the lower protective layer 2 and the recording layer 3, and also for this lower 2nd protective layer 6, the same material as that of the upper protective layer 4 is used.

<P>COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-5767

(P2004-5767A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード(参考)
G 11 B 7/24	G 11 B 7/24 534K	2H111
B 41 M 5/26	G 11 B 7/24 511	5D029
	G 11 B 7/24 522A	
	G 11 B 7/24 534N	
	G 11 B 7/24 535G	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 20 頁)		最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-153031(P2002-153031)
 (22) 出願日 平成14年5月27日(2002.5.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-100273(P2002-100273)
 (32) 優先日 平成14年4月2日(2002.4.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100074505
 弁理士 池浦 敏明
 安部 美樹子
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 (72) 発明者 譲原 肇
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 鈴木 栄子
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

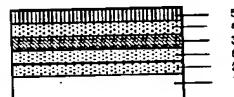
(54) 【発明の名称】光記録媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】相変化型光記録媒体において、良好な感度と繰り返し記録特性を有し、しかも高速、高密度記録が可能な光記録媒体を提供する。

【解決手段】透明基板上1に、下部保護層2、非晶質相と結晶相の可逆的相変化をする記録層3、上部保護層4、Ag等を主成分とする反射層5の順に積層された光記録媒体であって、該上部保護層4がZrO₂、SiO₂、TiO₂およびX₁からなり、該X₁がY₂O₃、CeO、Al₂O₃、MgO、CaO、Nb₂O₅および希土類酸化物のうちの少なくとも一種とすることを特徴とする光記録媒体。また上記下部保護層2と記録層3との間に下部第2保護層6を設け、該下部第2保護層6も前記上部保護層4と同様の材料を用いることを特徴とする前記光記録媒体。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

透明基板上に、下部保護層、非晶質相と結晶相の可逆的相変化をする記録層、上部保護層、反射層の順に積層された光記録媒体であって、該上部保護層が ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_1 からなり、該 X_1 が Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】

前記上部保護層の組成 $(ZrO_2)_a(SiO_2)_b(TiO_2)_c(X_1)_d$ における各割合(mol%)が、次の通りであることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。
 $30 \leq a < 100$ 、 $0 < b \leq 40$ 、 $0 < c \leq 40$ 、 $0.1 \leq d \leq 10$ 、 $a + b + c + d = 100$

10

【請求項 3】

前記上記保護層が ZrO_2 を主成分とする材料からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【請求項 4】

前記 ZrO_2 が部分安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項3に記載の光記録媒体。

【請求項 5】

前記下部保護層が ZrO_2 を主成分とする材料からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光記録媒体。

20

【請求項 6】

前記下記保護層が ZnS と SiO_2 の混合物、或いは ZnS と ZrO_2 の混合物からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 7】

前記下部保護層と前記記録層との間に下部第2保護層を設け、該下部第2保護層が ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_2 からなり、該 X_2 が Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 8】

30

前記記録層が少なくとも Ge 、 Ga および／または In 、 Sb 、 Te 並びに X_3 を含み、該 X_3 が Ag 、 Cu 、 Dy および Mn のうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 9】

前記記録層の Sb と Te の原子比率 $Sb / (Sb + Te)$ が、 $0.65 \sim 0.85$ であることを特徴とする請求項8に記載の光記録媒体。

【請求項 10】

前記記録層の Ge の原子比率が $0.04 \sim 0.07$ であることを特徴とする請求項8又は9に記載の光記録媒体。

【請求項 11】

40

前記記録層の Ga および／または In の原子比率が $0.02 \sim 0.07$ であることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 12】

前記記録層の X_3 の原子比率が $0.01 \sim 0.1$ であることを特徴とする請求項8～11のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 13】

前記記録層の X_3 が Mn であることを特徴とする請求項8～12のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 14】

前記記録層が $Ge_{\alpha}Sb_{\beta}Te_{1-\alpha-\beta}$ からなり、各原子比率が、 $0.04 \leq \alpha \leq 0.50$

. 07、0. 65 ≤ β ≤ 0. 85 であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 15】

前記記録層が、更に Ga、In、Dy、Mn のうちの少なくとも一種以上の元素を含むこととを特徴とする請求項 14 に記載の光記録媒体。

【請求項 16】

前記反射層が Ag、Au、Cu、Al のうちの少なくとも一種以上を主成分とする金属からなることを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 17】

前記反射層が Ag を主成分とするものであることを特徴とする請求項 16 に記載の光記録媒体。
10

【請求項 18】

前記上部保護層の膜厚が、4 nm～20 nm であることを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 19】

前記下部保護層の膜厚が、50 nm～200 nm であることを特徴とする請求項 1～18 のいずれかに記載の光記録媒体。
20

【請求項 20】

前記下部第 2 保護層の膜厚が、2 nm～10 nm であることを特徴とする請求項 7～19 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 21】

前記記録層の膜厚が、12 nm～20 nm であることを特徴とする請求項 1～20 のいずれかに記載の光記録媒体。
20

【請求項 22】

前記反射層の膜厚が、90 nm～200 nm であることを特徴とする請求項 1～21 のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高線速、高密度記録で記録特性が優れ、しかも、保存信頼性が確保できる相変化光記録媒体に関する。さらに詳しくは本発明は、相変化光記録媒体の構成及び材料に関し、該光記録材料は大容量光ファイルや DVD+RW ディスクとしても応用し得るものである。
30

【0002】

【従来の技術】

半導体レーザービームの照射により情報の書換えが可能な光記録媒体には、熱を利用して磁化の反転を行い記録・消去を行う光磁気記録方式と、結晶と非晶質の可逆的相変化を利用して記録・消去を行う相変化記録方式がある。後者は単一ビームオーバーライトが可能で、また、ドライブ側の光学系がより単純であることを特徴とし、後者の記録方式に用いる結晶、非晶質相の可逆的相変化を用いた、いわゆる相変化型記録媒体は、書き換え可能な記録媒体としてコンピューター関連や映像音響に関する記録媒体として応用され、世界的に普及している。そして CD-R、CD-RW 記録媒体は普及とともに、高速記録化が進んでおり、相変化光記録媒体も、今後高密度画像記録への用途拡大が予想され、そのため記録媒体の容量・密度の増加、従って高速記録が必須となっている。
40

【0003】

このような相変化光記録媒体は、基板と、この基板上に設けられた記録層とから構成され、この記録層の両面には耐熱性及び透光性を有す誘電体保護層が設けられている。また、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層には金属または合金などの反射放熱層が積層されている。レーザー光のパワーを変化させるだけで記録・消去が可能であり、記録方式は一般的に結晶状態を未記録・消去状態とし、記録マークの形成は記録層の結晶部分を融点より
50

高い温度まで加熱後、急冷し、記録層を非晶質化することで行われている

【0004】

高速記録を実現するにあたっては、記録層の加熱、急冷をより短時間に制御する必要がある。これは記録密度が高くなるとともに、レーザー光の発光パルスのパルス周波数が高くなり、より顕著になる。また記録層に照射する発光パルスのパルス幅が狭くなるため（基準となるクロック（T）が小さくなるため）、より高いレーザーパワーが必要となる。パルス幅を広くすると冷却に必要なパルスを発光させない時間が短くなり、非晶質の面積及び長さが小さくなり、所望の長さのマークを形成しにくくなるからである。短時間に加熱、急冷をするためには、より高い記録パワーをかけた上でパルスの $0.1\text{f}\text{f}$ 時間を長くする必要がある。そして記録線速度が速くなるとともに記録パワーをより高くして記録感度の低下に対応する必要がある。
10

【0005】

しかしながらこのように高密度を維持したまま高速オーバーライトを行うと、記録層は高いレーザーパワーで短時間に高温（融点以上）に加熱され、その後急冷あるいは徐冷という熱的なストレスを繰り返し受けるため劣化が起り、オーバーライト特性が低下してしまう問題が生じる。

記録層劣化の原因の一つは、繰り返し記録による記録層のトラック方向及び半径方向への移動が考えられている。即ち、繰り返し記録によって記録膜が徐々にトラックの前方及び、あるいは後方へ移動し記録の開始端及び終了端に記録膜が溜まつたりあるいは薄くなり、また同様にディスクの半径方向についても、繰り返し記録によってトラックの幅方向の中心部分の記録膜が押しのけられトラック壁側に溜まることで、トラックの幅方向の中心部分の記録膜が薄くなることが原因と考えられている。このことは更にトラッキング安定性低下の原因にもなっている。
20

【0006】

また一方で、短時間で加熱、溶融、冷却というヒートモードを繰り返すため、記録層だけでなく記録層を保護する誘電体保護層も局部的に加熱され、その部分が熱膨張することで記録層に部分的な熱変形が生じこの熱変形に起因してピンホールが発生することもオーバーライト特性低下の原因となっている。

【0007】

このようなことから誘電体保護層は記録層を挟むように配設され、記録時の記録層の加熱、冷却の熱拡散を制御するほか、記録ビームの照射により記録層が移動したり記録層に穴があいてしまうことを防ぐ効果を有することが求められる。そのため誘電体保護層を構成する材料としては、レーザー光に対して光学的に透明であること、十分な耐熱性及び機械的強度を有すこと（融点・軟化点・分解温度・硬度・ヤング率の面から）、熱膨張係数が小さいこと、記録層や基板に対するぬれ性、また形成が容易であることなどの観点から適切な材料が選定される。
30

【0008】

従来、相変化型光ディスクの保護層としては記録波長において実質的に透明で、かつその屈折率が透明基板の屈折率より大きく、記録層の屈折率よりは小さい ZnS と SiO_2 の混合物からなる膜が用いられてきた。酸化などの劣化から相変化膜を保護したり、記録を繰り返した時の熱応力に対する耐性が大きいことがその理由である。また熱伝導が小さくディスクの記録感度を良くできることや、 $GeSbTe$ 等のカルコゲナide系合金薄膜からなる記録層との密着性に優れている点も利点であった。
40

【0009】

しかし近年、より高速かつ高密度でしかも繰り返し記録を行う場合、上述したようにより高い光パワー密度で短時間に高温加熱と冷却を繰り返すため、記録層だけでなく記録層と反射層の間にある保護層も記録時の熱による応力が大きく劣化が一層起り易くなり、オーバーライト特性の向上には保護膜の引っ張り強度や韌性が $ZnS - SiO_2$ よりさらに大きいことが求められている。

【0010】

一方、記録材料としては高い結晶化速度を有するものが求められる。ここで相変化型記録媒体として $A g - I n - S b - T e$ をはじめとする $S b - T e$ 共晶系相変化記録材料は、結晶化速度が速く、高線速度の記録において高速消去が可能な点で注目されている。すなわち、 $A g - I n - S b - T e$ をはじめとする $S b - T e$ 共晶系相変化記録材料は、結晶化速度が速く、高線速度の記録において高速消去をはかる上で有望な材料であることが知られている。

【0011】

しかし、高速記録を実現するにあたっては、記録層の結晶化速度を高めるだけでは不充分であり、別の大きな課題として記録感度の確保がある。高速消去を優先とする記録層材料及び組成を用いた場合、結晶化速度の増大とともにガラス形成能の低下により、マーク ¹⁰ 形成が困難となり、感度不足の問題が生じるからである。

【0012】

近年、感度不足の問題を解決するために、反射放熱層として、従来の $A l$ 合金系材料に代わり $A g$ が用いられるようになってきた。 $A g$ 反射放熱層は、熱伝導率が極めて高いため、記録マークの形成に適した急冷ディスク構造を実現できる。

【0013】

しかしながら、 $A g$ 反射放熱層を用いた場合、以下の問題点がある。
すなわち、従来、保護層材料として用いられてきた $Z n S \cdot SiO_2$ を保護層として用いた場合、保護層 ($Z n S \cdot SiO_2$) に含有される硫黄との反応により、 $A g$ の硫化が問題となる。²⁰ 硫化の問題に対しては、 SiC 、 Si 、 Ge 等からなる硫化防止層を設けることで解決する方法が考えられるが、硫化防止層を設けたことによる記録特性の変動や、生産管理の複雑化、コストアップなど種々の点で問題が生じる。

【0014】

こうしたことから、硫黄を含まず、保護層の耐熱性が $Z n S \cdot SiO_2$ よりも高い（融点が高い）有望な材料として例えば ZrO_2 を用いた光記録媒体が提案されている（特開平9-138947号公報）。 ZrO_2 は、耐熱性、機械的強度が極めて高く、繰り返し記録における熱負荷に強く、繰り返し特性の向上が期待できる材料である。また、熱伝導率が極めて低いことから、低い記録パワーでも記録時における到達温度が高くなるため、冷却勾配が大きくなり、感度向上をはかることができる可能性を有している。

【0015】

しかしながら、我々の知見によると、 ZrO_2 を保護層に用いた場合、記録マーク（アモルファスマーク）の保存信頼性が保てなくなるという不具合が生じる。すなわち、情報を記録した媒体を高温高湿の環境下におくと、記録マークが結晶化して消失してしまうのである。これは、おそらく ZrO_2 膜が結晶状態の膜になっているため、高温環境下に長く放置しておくと記録マークに接する ZrO_2 膜が記録層の結晶核の生成や結晶成長を促進し、記録マークの結晶化（マークの劣化）を促進するためだと考えられる。

【0016】

一方、このような ZrO_2 、或いは ZrO_2 を含有する組成の保護層材料に用いた光記録媒体は、特開2000-11450号公報、特開平05-144085号公報、特開平08-180458号公報、特開平08-287515号公報、特開平11-039713号公報、特開平11-339332号公報、特許第2850754号公報にも提案されている。

しかしながら、これはオーバーライト特性等の向上を目的としており、記録マークの保存信頼性の向上に関しては何ら開示されていない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来の問題を解決し、相変化型記録媒体において、良好な感度と繰り返し記録特性に優れ、しかも高速、高密度記録が可能で、オーバーライト特性及びアモルファスマークの保存信頼性にも優れた光記録媒体を提供することである。

【0018】

30

40

50

【課題を解決するための手段】

上記本発明の目的は下記の手段により達成される。
すなわち、本発明によれば、

第一に、透明基板上に、下部保護層、非晶質相と結晶相の可逆的相変化をする記録層、上部保護層、反射層の順に積層された光記録媒体であって、該上部保護層が ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_1 からなり、該 X_1 が Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種であることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0019】

第二に、前記上部保護層の組成 $(ZrO_2)_a(SiO_2)_b(TiO_2)_c(X_1)_d$ ¹⁰における各割合(mol%)が、次の通りであることを特徴とする前記第一に記載の光記録媒体が提供される。

$$30 \leq a < 100, 0 < b \leq 40, 0 < c \leq 40, 0.1 \leq d \leq 10, a + b + c + d = 100$$

【0020】

第三に、前記上記保護層が ZrO_2 を主成分とする材料からなることを特徴とする前記第一又は第二に記載の光記録媒体が提供される。

【0021】

第四に、前記 ZrO_2 が部分安定化ジルコニアであることを特徴とする前記第三に記載の光記録媒体が提供される。²⁰

【0022】

第五に、前記下部保護層が ZrO_2 を主成分とする材料からなることを特徴とする前記第一～第四のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0023】

第六に、前記下記保護層が ZnS と SiO_2 の混合物、或いは ZnS と ZrO_2 の混合物からなることを特徴とする前記第一～第四のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0024】

第七に、前記下部保護層と前記記録層との間に下部第2保護層を設け、該下部第2保護層が ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_2 からなり、該 X_2 が Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種であることを特徴とする前記第一～第六のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。³⁰

【0025】

第八に、前記記録層が少なくとも Ge 、 Ga および／または In 、 Sb 、 Te 並びに X_3 を含み、該 X_3 が Ag 、 Cu 、 Dy および Mn のうちの少なくとも一種であることを特徴とする前記第一～第七のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0026】

第九に、前記記録層の Sb と Te の原子比率 $Sb/(Sb+Te)$ が、 $0.65 \sim 0.85$ であることを特徴とする前記第八に記載の光記録媒体が提供される。

【0027】

第十に、前記記録層の Ge の原子比率が $0.04 \sim 0.07$ であることを特徴とする前記第八又は第九に記載の光記録媒体が提供される。⁴⁰

【0028】

第十一に、前記記録層の Ga および／または In の原子比率が $0.02 \sim 0.07$ であることを特徴とする前記第八～第十のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0029】

第十二に、前記記録層の X_3 の原子比率が $0.01 \sim 0.1$ であることを特徴とする前記第八～第十一のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0030】

第十三に、前記記録層の X_3 が Mn であることを特徴とする前記第八～第十二のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。⁵⁰

【0031】

第十四に、前記記録層が $\text{Ge}_\alpha \text{Sb}_\beta \text{Te}_{1-\alpha-\beta}$ からなり、各原子比率が、 $0.04 \leq \alpha \leq 0.07$ 、 $0.65 \leq \beta \leq 0.85$ であることを特徴とする前記第一～第七のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0032】

第十五に、前記記録層が、更に Ga 、 In 、 Dy 、 Mn のうちの少なくとも一種以上の元素を含むことを特徴とする前記第十四に記載の光記録媒体が提供される。

【0033】

第十六に、前記反射層が Ag 、 Au 、 Cu 、 Al のうちの少なくとも一種以上を主成分とする金属からなることを特徴とする前記第一～第十五のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。
10

【0034】

第十七に、前記反射層が Ag を主成分とするものであることを特徴とする前記第十六に記載の光記録媒体が提供される。

【0035】

第十八に、前記上部保護層の膜厚が $4 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記第一～第十七のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0036】

第十九に、前記下部保護層の膜厚が、 $50 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記第一～第十八のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。
20

【0037】

第二十に、前記下部第2保護層の膜厚が、 $2 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記第七～第十九のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0038】

第二十一に、前記記録層の膜厚が、 $12 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記第一～第二十のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0039】

第二十二に、前記反射層の膜厚が、 $90 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記第一～第二十一のいずれかに記載の光記録媒体が提供される。

【0040】

【発明の実施の形態】
以下に本発明を詳細に説明する。

上述のように本発明の第1の構成は、透明基板1上に、下部保護層2、非晶質相と結晶相の可逆的相変化をする記録層3、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_1 （該 X_1 が Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種）からなる上部保護層4、反射層5の順に積層したものである（図1参照）。

【0041】

第2の構成は、透明基板1上に、下部保護層2、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_2 （該 X_2 が Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種）からなる下部第2保護層6、非晶質相と結晶相の可逆的相変化をする記録層3、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_1 （該 X_1 が Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種）からなる上部保護層4、反射層5の順に積層したものである（図2参照）。
40

【0042】

上部保護層及び下部保護層は、従来 ZnS 、 SiO_2 の混合物を用いており、その混合比は $\text{ZnS} : \text{SiO}_2 = 80 : 20$ 付近を用いている。屈折率は $2.0 \sim 2.1$ である。これまで、この材料は融点が記録層に比べ高いことが知られている。また、 SiO_2 を添加することにより熱膨張係数が小さくなり、熱伝導率は ZnS 単体よりも小さくなることが知られている。このため、記録感度を下げることなく、繰り返し記録による変形、 ZnS 50

の結晶化による光学定数などの変化が小さい理由から用いられてきた。

【0043】

特に、記録層と反射層の間にある上部保護層は、繰り返し記録回数が増加するとともに劣化しやすい。より高速に記録する場合は、記録層を高速に加熱し、急冷させるため、熱衝撃も大きくなる。また、媒体に照射する発光パルスのパルス幅は、高速になるにつれ基準となるクロック (T) が小さくなるため狭くなる。幅を広くすると、冷却に必要なパルスを発光させない時間が短くなり、非晶質相の面積及び長さが小さくなり、所定の長さのマークが形成しにくくなる。つまり、より高い発光パワーが必要になる。

【0044】

従って、上部保護層の熱物性として、融点が高いことはもちろんのこと、熱伝導率をより小さく、しかも熱膨張係数が小さく、熱衝撃に対し、クラックが発生しにくい、弾性の高い材料が必要になってくる。¹⁰

【0045】

熱伝導率が低い誘電体材料に ZrO_2 がある。バルクの結晶では他のセラミックスの中で熱伝導率が低い。比較的高い SiC 、 AlN 、 Al_2O_3 はそれぞれ 500W/mK 、 200W/mK 、 40W/mK であるのに対し、 ZrO_2 は 5W/mK 以下である。しかも、融点は 2000°C 以上と高く、屈折率は 2.0 以上あり、吸収は小さい。従って、上部保護層に使用することが可能である。

ZrO_2 は化学的に極めて安定であり、環境中から取り込まれる水分で潮解性をもつことも無く、保護層材料に用いるとオーバーライト特性、保存信頼性をともに高めることで²⁰きる保護層となる。

【0046】

しかし、 ZrO_2 を単独で用いた場合、結晶状態の膜になっているため、高温環境下に長く放置しておくと、マークが劣化（結晶化）し易く、特性が悪くなることから、 ZrO_2 には結晶化を促進するという好ましくない作用があるものと考えられる。

【0047】

そこで、本発明では、 ZrO_2 を X_1 （該 X_1 が Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種）、 SiO_2 、 TiO_2 と混合することにより上記問題を解決したのである。³⁰

【0048】

SiO_2 および TiO_2 と混合させることにより、 ZrO_2 の膜を非晶質状態とすることができる。これにより、 ZrO_2 の膜と接する記録マークの結晶化が促進されることはなくなり、マークの劣化（結晶化）を抑えることができる。また、形成された膜は非晶質化されたことにより熱伝導率が下がるため、記録感度の向上も図ることができる。

【0049】

なお、 SiO_2 自体の屈折率が低いことから SiO_2 の割合を増やすにつれ屈折率が大幅に低下するため好ましくない。高屈折率誘電体である TiO_2 を併せて混合させることにより、屈折率の低下を抑えた上で結晶化を抑制させることができる。

【0050】

また、 X_1 （該 X_1 は Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種）を添加することにより、これら混合物の薄膜を作製する際に用いるターゲット材の割れなどを防ぐことができる。また ZrO_2 単体よりもさらに熱伝導率が低下するための保護層材料としてはより好ましい。⁴⁰

【0051】

また上部保護層の各混合比は、 $(ZrO_2)_a(SiO_2)_b(TiO_2)_c(X_1)_d$ において、各割合（mol%）が、 $30 \leq a < 100$ 、 $0 < b \leq 40$ 、 $0 < c \leq 40$ 、 $0.1 \leq d \leq 10$ 、 $(a+b+c+d=100)$ とすることが好ましい（ X_1 は Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種）。

【0052】

30

40

50

前記したように、相変化型光ディスクは相変化記録層が結晶と非晶質の相変化を繰り返すことで書き換えが行なわれるが、保護膜に挟まれた相変化膜は書き換えのたびに微細な体積変化を繰り返す。そのため、保護膜には大きな機械的強さと韌性が求められる。本発明の上部保護層は薄膜化しても機械強度と韌性の優れた性質がそのまま維持され、記録時の溶融・冷却の繰り返しによって引き起こされる記録層のダメージ、更に保護層自身の変形を抑制することが可能である。また熱伝導率が極めて低いことから低い記録パワーでも記録時における到達温度が高くなるため冷却勾配は大きくなり、感度の向上が図られ、従来の $ZnS-SiO_2$ の場合に比べ、オーバーライト時の信号振幅の減少、ジッター増加の抑制等オーバーライト特性を向上させることが可能である。

【0053】

10

図3に、本発明の上部保護層が ZrO_2 を主成分とする誘電体材料の場合の光記録媒体と、該光記録媒体と同記録層、同層構成において該上部保護層が $ZnS-SiO_2$ の場合の光記録媒体のオーバーライト回数によるジッター増加の比較を示す。

尚、本発明においてジッターとは、data to clock jitter σを検出窓幅 T_w で規格化した値をいう。

【0054】

本発明において、上部保護層は、 ZrO_2 を主成分とする材料からなることが好ましい。記録層を覆う誘電体層が ZrO_2 を主体とした材料である場合、高線速、高密度記録において、高感度でオーバーライト特性及びアモルファスマーカの保存信頼性に優れた相変化光記録媒体の最適な記録層組成、及びディスク構成を提供するものである。

20

さらに ZrO_2 を主成分とした保護層材料が部分安定化ジルコニア、例えばジルコニアの一部を Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 、希土類酸化物等を数%添加して安定化させた部分安定化ジルコニアは機械的性質に特に優れるため、安定性に特に優れた材料である。

【0055】

上部保護層の膜厚の最適範囲は、4 nm～20 nmである。

特に上部保護層の厚さは記録層の冷却に関しより直接的に影響が大きく、良好な消去特性・繰り返し耐久性を得るためにには膜厚が4 nmより薄いとクラック等の欠陥を生じ繰り返し耐久性が低下するほか、記録感度が悪くなるため好ましくない。また20 nmより厚いと記録層の冷却速度が遅くなるため、非晶質相が形成しにくかったりマークの面積が小さくなってしまうため好ましくない。

30

【0056】

下部保護層は、 ZrO_2 を主成分とする材料、又は従来の $ZnS-SiO_2$ の混合物（その比は $ZnS:SiO_2 = 50:50$ から $85:15$ が好ましい。）、或いは ZnS 、 ZrO_2 の混合物等から形成される。

相変化光記録媒体において下部保護層に耐熱性を有し、かつ、化学的に安定な ZnS と SiO_2 の混合物あるいは ZnS と ZrO_2 の混合物を用いると、膜の残留応力が小さくオーバーライトによる劣化の起こりにくい相変化光記録媒体となる。これらの誘電体保護層を用いることで記録層からの熱拡散が促され安定したアモルファスマーカ形成が可能となる。

40

また、 ZrO_2 を主成分とした材料からなる保護層によって両面から挟まれる構成として、記録感度を一層高めることができ、モジュレーションの大きい相変化光記録媒体とすることができる。

【0057】

また本発明の光記録媒体は、前記下部保護層と前記記録層との間に、前記上部保護層と同様の材料からなる下部第2保護層を設けることができる。

該下部第2保護層を設けることにより、繰り返し記録特性をより改善することができる。

【0058】

下部保護層の膜厚は50 nm～200 nmが好ましい。

また下部第2保護層を設ける場合、該下部第2保護層の膜厚は2 nm～10 nmが好まし

50

い。

【0059】

相変化記録層は、Ge、Gaおよび／またはIn、Sb、Te並びにX₃（X₃はAg、Cu、DyおよびMnのうちの少なくとも一種）含む材料とすることが好ましい。また、SbとTeの原子比率Sb／(Sb+Te)は、0.65～0.85であることが好ましい。さらに、Geの原子比率は0.04～0.07であることが好ましく、またGaおよび／またはInの原子比率は0.02～0.07であることが好ましい。またさらに、X₃の原子比率は0.01～0.1であることが好ましい。そして、X₃はMnであること がさらに好ましい。

10

【0060】

SbとTeのモル比が7：3であるSb0.7Te0.3近傍組成のSb-Teは、オーバーライトによる組成偏析が起りにくく、繰り返し記録特性に優れた相変化記録材料である。SbとTeの配合比を変えることにより、結晶化速度を調整することが可能であり、Sbの比率を高くすると結晶化速度を速くすることができる。

【0061】

本発明者らの実験によれば、Sbが65atom%以上であれば、少なくともCDの1×の線速(1.2m/s)で記録が可能である。これより少ないと1.2m/sでもオーバーライトによるジッターの上昇が大きく、良好な記録を行えなかつた。Sb比を高くしていくにつれて、結晶化速度も速くなり、より高線速で良好な記録が可能になっていく。しかし、85atom%を越えると結晶化速度の上昇率が急激になり、アモルファスマーカの形成がほとんどできなくなってしまった。従って、Sb-Te2元系におけるSbの比率は65atom%以上、85atom%以下とすることが好ましい。

20

【0062】

しかし、Sb量だけで結晶化速度を高くしても、高温環境下では結晶化温度が100℃程度のため、より高い温度の場合は、マークが消えてしまい、光記録媒体として用いることができなくなる。

【0063】

そこで、記録線速が20m/s以上の高速記録に対応するために、Sb量をあまり増やさずに、Gaを添加する。これにより、Sbの比率が80atom%以下の場合でも記録線速が20m/s以上の高速記録に対応することが可能となり、ガラス形成能の低下を抑え、また保存信頼性の確保が容易となる。Gaは、結晶化速度を少ない添加量で速くすることができ、結晶化温度も高くなる。そのため、高温環境下に置かれても、マークの安定性を向上させることができる。Ga量をあまり多くし過ぎると、結晶化温度が高くなり過ぎて、生産工程において、非晶質相を結晶相に予め、相変化させる初期化時に、均一で高い反射率が得られる結晶状態にすることが難しくなる。

30

【0064】

Inは、Gaと同様の効果があるが、結晶化温度をGaほど上げないため、Gaを補うために有効である。しかし、あまり多く入れすぎると、繰り返し記録特性が悪くなる。Gaおよび／またはInの好ましい範囲は、2～7atom%である。

40

【0065】

また、Gaおよび／またはInの有する問題点を考慮した場合、アモルファス相の安定性を高められるような第3元素を1種類以上添加して用いることが好ましい。アモルファス相の安定性を高くする第3元素としては、Geが有効である。少量の添加でも保存信頼性を飛躍的に向上できる。Geの添加量は4～7atom%が好ましく、該添加量が4atom%以上であれば、結晶化速度の速い記録層のアモルファス安定性を向上させる効果が出現し、添加量が増える程その効果は高くなるものの、添加量が多すぎると記録感度、及び、オーバーライト特性の低下を招くため、多くても7atom%以下とすることが望ましい。

【0066】

Geは、添加量が多いと結晶化速度が低くなるので、これを補う元素としてCu、Agが 50

ある。Cu、Agの好ましい添加範囲は、2 atom%以下が良い。

【0067】

Ga等以外に、結晶化速度を速くし、しかも結晶化温度をGaほど高くしない添加元素に、Dy、Mnがある。それらの中でも、本発明者らが、種々の元素を添加して記録特性を評価したところ、Mnを添加した場合に結晶化速度を速くする効果があり、かつ、アモルファスマーカの安定性は劣化させないためGe添加量を増やす必要がないことがわかった。即ち、Sb-TeにGeとMnを添加することにより十分な保存信頼性の確保とDVDの5倍速(17.5m/s)程度における高い消去率の両立が可能であることがわかった。同時に、初期結晶化も容易でオーバーライトによる特性劣化も少ない優れた記録層であることがわかった。Mnの添加量は1atom%より低いと、結晶化速度を速くする効果は明確ではないため、1atom%以上添加する。また、添加量が多くすると未記録状態(結晶状態)の反射率が低くなりすぎてしまうため、7atom%以下とすることが望ましい。
10

【0068】

前記したように、Sb量が過剰であると結晶化速度の上昇率が急激になりアモルファスマーカの形成が困難となる他、保存信頼性が劣化してしまう傾向がある。特に記録層に接する保護層材料がZrO₂系の材料からなる場合、ZrO₂膜が結晶状態の膜になっているため劣化の度合いは顕著になる。繰り返し記録後のデータ保存性も含めたアモルファスマーカの保存信頼性を向上させるため、記録層材料中にアモルファス相の保存信頼性を高めるGeを2~7at%程度添加する。しかし本発明者らが実際に調査したところGeの添加量が4at%より少ない場合、ZrO₂を主成分とする誘電体材料を保護膜に使用した相変化媒体においては、80℃。85RH保存環境試験下で記録マークは殆ど消失してしまう場合があり、好ましくない。
20

【0069】

そこで保護層材料がZrO₂を主成分とする材料からなる場合は、記録層がGe、Sb、Te_{1-x-y}からなり、各原子比率が、0.04≤α≤0.07、0.65≤β≤0.85であるものが好ましい。

本発明のように上部保護層にZrO₂系の材料を用い、かつ記録層をSbとTeのモル比が7:3であるSb7Te3近傍組成の記録材料で構成する場合、記録・保存特性を向上させ、かつ結晶化温度を低く保つには、Geの添加量は少なくとも4at%以上添加することが好ましいことがわかった。またGeは、添加量が多いと結晶化速度が低くなり、オーバーライトによるジッター上昇などの弊害を招くことから7at%以下であることも好ましい。一方、SbとTeの比については、先に述べたように、記録線速がSb/Te比に依存するため、高線速に対応するにはSb量を増やせばよいことになるが、Sb量が過剰であると結晶化速度の上昇率が急激になりアモルファスマーカの形成が困難となる他、Geを4at%以上添加しても保存信頼性が劣化してしまう傾向があるためSbの比率はあまり高くすることはできず、従って65< Sb <85at%の範囲にあることが望ましい。
30

【0070】

また、上記記録層材料には、更にGa、In、Dy、Mnのうちの少なくとも一種以上の元素を含有させることが好ましい。
40

例えば、Sb量はあまり増やさずにGaを添加することで、より記録線速の速い相変化光記録媒体を提供することが可能である。Gaを用いると少ない添加量で結晶化速度を速くすることができ結晶化温度も高くなる。その結果、高温環境下に置かれた時の記録マークの安定性を向上することが出来る。しかしGaの添加量を多くし過ぎると結晶化温度が高くなり過ぎて、生産工程で予め非晶質相を結晶相に相変化させる初期化時に均一で高い反射率の結晶状態を得ることが難しくなる。そのためGaの好ましい添加量範囲は、1~7at%である。Inは、Gaと同様の効果を有し、Gaほど結晶化温度を上げないためGaを補うのに有効である。しかし多く添加すると、繰り返し記録特性は悪くなる。Ga以外に結晶化速度を速める効果を有し、かつ結晶化温度をGaほど高めないDy、Mnも添
50

加元素として用いることが可能である。

この内、Mnが特に好ましく、該Mnを用いた場合は前記Geの原子比が0.04未満であっても優れた特性を發揮しうる。

【0071】

このように、本発明において記録層材料は、Ge、Ga、Sb、Te、In、Mn、Ag等を含有するものが好ましい。

本発明における記録層材料の好ましい具体例を下記に示す。

Ge : Ga : Sb : Te = 4.91 : 2.90 : 76.09 : 16.10 (atom%)

Ge : Sb : Te : Mn = 5.00 : 72.00 : 18.00 : 5.00 (atom%)

Ge : Ga : Sb : Te = 4.00 : 2.00 : 73.00 : 21.00 (atom%)¹⁰

Ge : Ga : Sb : Te : Mn = 3.00 : 3.00 : 70.50 : 19.50 : 4.00 (atom%)

Ge : Ga : Sb : Te : Ag = 5.00 : 2.00 : 75.00 : 17.50 : 0.50 (atom%)

Ge : Sb : Te = 4.89 : 77.28 : 17.83 : (atom%)

Ge : Sb : Te : In : Mn = 3.00 : 72.00 : 18.00 : 3.00 : 4.00 (atom%)

【0072】

上述のような保護層、記録層を的確に組み合わせ、各々の組成比を調整することにより低線速から高線速、より具体的にはDVDの1×(3.5m/s)～5×(17.5m/s)²⁰において良好なオーバーライト特性を示し、保存特性にも優れた記録媒体を形成できる。

また、さらには、記録感度を向上させるために、Se等の元素を添加しても良い。

【0073】

記録層の膜厚範囲は、10nm～25nmが好ましい。薄すぎると、変調度が小さくなり、厚すぎると記録感度、繰り返し記録特性が悪くなる。

相変化記録層の膜厚は特に12～20nmであることが好ましい。記録層の膜厚さが12nmより薄い場合、感度が悪くモジュレーションが小さくなり、また記録層の厚さが20nmより厚い場合には繰り返しオーバーライトにより記録層の移動が起こりやすくジッターの悪化が激しくなるためである。³⁰

【0074】

相変化光記録媒体を構成する反射放熱層は、記録時に発生する熱の冷却速度の調整といった熱伝導の観点と、光学的な干渉効果により再生時の信号コントラストを改善するという光学的観点から構成される。Ag、Au、Cu、Alのいずれか一種類以上を主成分とする金属（合金）は熱伝導率及び光反射性が高く、前記の保護層によって記録時の到達温度がより高温になる効果と、これら反射放熱層を用いることによる急冷の効果が最適に組み合わせり、アモルファスマーカ形成をより的確に行うことができる。

【0075】

特に反射層をAgを主成分とする材料で構成することにより、前記したように感度を向上させることができる。Ag反射層は、熱伝導率が極めて高く、記録マークの形成に適した急冷ディスクとすることができます。⁴⁰

さらに本発明の光記録媒体においては、反射層をAgを主要元素とする材料で構成した場合でも、前記特定の材料からなる保護層を設けることにより、Agの硫化の問題も解決しうる。

【0076】

反射層の膜厚は、50nm～250nmが好ましく、90nm～200nmが特に好ましい。

この場合反射放熱層の膜厚は、薄すぎるとアモルファス化に必要な急冷効果が得られず、また反射効率も低下することから90nm以上であることがより好ましく、上限は200nm程度で十分であり逆に大きすぎる場合生産効率の低下をもたらすことになる。⁵⁰

【0077】

使用する基板は、ポリカーボネート（PC）、ポリメタアクリル酸（PMMA）などのプラスチック製基板、ガラス等の透明な基板を用いる。

【0078】

本発明の光記録媒体の第1の構成はこれら記録層、上部保護層、下部保護層材料を用いて、透明基板上に、下部保護層、相変化記録層、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_1 （該 X_1 は Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種）からなる上部保護層、 Ag 等を主成分とする反射層の順に積層した層構成である。この構成において反射層として Ag 反射層とした場合、記録パワーの照射により一旦記録層を温度上昇した後の冷却が極めて速く、急冷効果が高い。しかし、 Ag に添加する元素が多い合金の場合は、熱伝導率が純 Ag に比べ、添加量とともに急激に熱伝導率が下がる傾向にあるため、あまり多く添加できない。従って、添加量は数wt%が好ましい。
10

【0079】

また本発明の光記録媒体の第2の構成は、透明基板上に、下部保護層、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_2 （該 X_2 は Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも1種）からなる下部第2保護層、非晶質相と結晶相の可逆的相変化をする記録層、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 および X_1 （該 X_1 は Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一つ）からなる上部保護層、 Ag 等を主成分とする反射層の順に積層したものである。
20

【0080】

上記第1及び第2の構成において用いる上部保護層材料を ZnS 、 SiO_2 からなる下部保護層と記録層の間に第2の下部保護層として用いた場合、繰り返し記録特性をより改善することが可能になる。しかし、あまり厚くすると放熱性が悪くなるため、下部第2保護層の膜厚が、2～10nmが好ましい。さらに、 ZrO_2 を含む保護層は、 ZrO_2 の有する結晶化促進効果が保存性を悪くするので、好ましい範囲は、 $(ZrO_2)_a(SiO_2)_b(TiO_2)_c(X_2)_d$ に対し、各割合（mol%）が、 $30 \leq a < 100$ 、 $0 < b \leq 40$ 、 $0 < c \leq 40$ 、 $0.1 \leq d \leq 10$ 、 $(a+b+c+d=100)$ である（該 X_2 は Y_2O_3 、 CeO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Nb_2O_5 および希土類酸化物のうちの少なくとも一種）。
30

【0081】

本発明の相変化型記録媒体は、記録波長が400～780nmの範囲で記録再生が可能である。記録密度を上げるために、対物レンズの開口率を0.60以上とし、入射光のビーム径を小さくする。波長650nm、対物レンズの開口率が0.6～0.65の場合は、基板の厚さを0.6mmとし、基板のトラックピッチは0.74μm以下、溝の深さは15nm～60nm、溝幅を0.2～0.3μmとする。

【0082】

本発明の光記録媒体を用いて高速、高密度で記録する場合、レーザー光をパルス幅変調させる。発光パルスのパワーのレベルが、記録、消去、バイアスの3つのレベルからなる。記録、消去パワーは、再生パワーより高く、バイアスパワーは再生パワー以下とする。バイアスパワーは、記録パワーを照射した後のパワーであり、非晶質相を形成させるために必要である。
40

【0083】

記録マークの時間の長さが nT （nは2以上の整数、Tは基準となるクロック時間）であるマークを形成する場合、記録パワーとバイアスパワーを照射する時間がそれぞれ Opi 、 Fpi （iはパルス数）であり、パルスの数mを $n-1$ 個としたパルスパターンで発光させる。 Opi 、 Fpi の和は、 $0.5 < Opi + Fpi < 1.5$ である。このパルスはさらに、先頭パルス（1パルス）、複数パルス列、最終パルス（1パルス）からなり、これら発光パターンは、記録マークのエッジ部をシャープにするとともに記録される位置、
50

記録するマークの長さを所定の長さで記録するために必要である。記録線速は、容量4.7 GBのDVDの場合、最大20 m/s、記録時のクロックは線密度0.267 μm/bitにおいて、最大150 MHzである。図4に本発明の光記録媒体を用いた場合のパルスパターンを模式的に示す。記録データの変調方式は(8、16)変調方式である。

【0084】

【実施例】

次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

【0085】

実施例1～5

基板の溝ピッチを0.74 μm、溝幅0.25 μm、溝深さ25 nm、厚さ0.6 mmのポリカーボネート製基板を用い、この上にスパッタリング方式により各層を積層した。下部保護層は、ZnS:SiO₂=80:20(mol%)のターゲットを使用し、膜厚を70 nmとした。次に、表1に示すような、記録層を膜厚17 nmとし作製した。

10

上部保護層はZrO₂、SiO₂、TiO₂およびX₁(該X₁はY₂O₃、CeO、Al₂O₃、MgO、CaO、Nb₂O₅および希土類酸化物のうちの少なくとも一種)からなる混合物ターゲットを用いて膜厚12 nmとした。次に、Ag合金からなる反射層を膜厚160 nmとし作製した。

次いで紫外線硬化樹脂を塗布し、2 μm厚の保護層とした。最後に、膜のないもう一枚の基板を紫外線硬化樹脂で貼合わせて厚さ1.2 mmとし、記録媒体とした。

20

その後、大口径LD(1 μm×100 μm)を用い、線速3.5 m/s、パワー850 mWで記録層を結晶化させた。記録再生は波長655 nm、対物レンズNA0.65のピックアップヘッドを用いて、記録線速14 m/sで記録密度が0.267 μm/bitとなるように記録した。記録データの変調方式は(8、16)変調。記録パワーは20 mW、バイアスパワーは0.1 mW、消去パワー6 mWとする。

表1に、初回、および繰り返し記録1000回後のジッターを示す。これら記録媒体を記録後80°C、85%RHの環境に300時間放置しても、ジッター劣化はほとんどなかった。

【0086】

【表1】

30

	上部保護層 (mol%)	記録層組成 (at%)	ジッター (初回) (%)	ジッター (DOW1000) (%)
実施例1	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ :Y ₂ O ₃ =50:20:28:2	Ge:Ga:Sb:Te:Mn=3:3:70:19:5	7	10.8
実施例2	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ :Y ₂ O ₃ =39:20:40:1	Ge:In:Sb:Te:Mn=3:3:71:19:4	7.5	11
実施例3	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ :Al ₂ O ₃ =40:16:40:4	Ge:Ga:Sb:Te:Dy=3:3:72:20:2	7.2	11.5
実施例4	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ :CeO=50:22:23:5	Ge:Ga:Sb:Te:Ca=3:2:75:18:2	7.2	11
実施例5	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ :MgO=40:26:26:8	Ge:Ga:Sb:Te:Ca=3:3:71:19:4	7.9	11.2

40

【0087】

実施例6～10

基板の溝ピッチを0.74 μm、溝幅0.25 μm、溝深さ25 nm、厚さ0.6 mmのポリカーボネート製基板を用い、この上にスパッタリング方式により各層を積層した。下部保護層は、ZnS:SiO₂=80:20(mol%)のターゲットを使用し、膜厚を60 nmとした。次に、表2に示すような、第2の下部保護層と所定の記録線速で記録可能な記録層を膜厚17 nmとし、順に作製した。ZrO₂、SiO₂、TiO₂およびX₁ 50

₁ (該X₁はY₂O₃、CeO、Al₂O₃、MgO、CaO、Nb₂O₅および希土類酸化物のうちの少なくとも一種)からなる混合物層を膜厚12nmとし上部保護層とした。さらにAgを膜厚160nmとし反射層とした。紫外線硬化樹脂を塗布し、2μm厚として保護とした。最後に、膜のないもう一枚の基板を紫外線硬化樹脂で貼合わせて厚さ1.2mmとし、記録媒体とした。

その後、大口径LD(1μm×100μm)を用い、線速3.5m/s、パワー850mWで記録層を結晶化させた。記録再生は波長655nm、対物レンズNA0.65のピックアップヘッドを用いて、記録線速17m/sで記録密度が267μm/bitとなるよう記録した。消去パワーは6mWとした。

表3に、初回、繰り返し記録1000回後のジッターを示す。これら記録媒体を記録後、10 80℃、85%RHの環境に300時間放置しても、ジッター劣化はほとんどなかった。

【0088】

【表2】

	第2下部保護層 (mol%)	記録層組成 (at%)	上部保護層
実施例6	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : Y ₂ O ₃ =50:20:28:2	Ge:Ga:Sb:Te:Mn =3:3:70:19:5	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : Y ₂ O ₃ =50:20:28:2
実施例7	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : Y ₂ O ₃ =39:20:40:1	Ge:In:Sb:Te:Mn =3:3:71:19:4	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : Y ₂ O ₃ =39:20:40:1
実施例8	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : Al ₂ O ₃ =40:16:40:4	Ge:Ga:Sb:Te:Dy =3:3:72:20:2	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : Al ₂ O ₃ =40:16:40:4
実施例9	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : CeO=50:22:23:5	Ge:Ga:Sb:Te:Ca =3:2:75:18:2	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : CeO=50:22:23:5
実施例10	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : MgO=40:26:26:8	Ge:Ga:Sb:Te:Ca =3:3:71:19:4	ZrO ₂ :SiO ₂ :TiO ₂ : MgO=40:26:26:8

10

20

【0089】

【表3】

	ジッター (初回) (%)	ジッター (DOW1000) (%)
実施例6	6.7	10.2
実施例7	6.5	10.4
実施例8	7	10.7
実施例9	6.8	10.8
実施例10	6.5	10.9

30

【0090】

比較例1

基板の溝ピッチを0.74μm、溝幅0.25μm、溝深さ25nm、厚さ0.6mmのポリカーボネート製基板を用い、この上にスパッタリング方式により各層を積層する。下部保護層は、ZnS:SiO₂=80:20(mol%)のターゲットを使用し、膜厚を70nmとした。次に、表2に示すような、所定の記録線速で記録可能な記録層を膜厚17nmとして作製した。ZnS:SiO₂=80:20(mol%)混合物層を膜厚12nmとし上部保護層とした。次に、硫化防止層としてSiC4nmの膜厚にしてつけた。硫化防止層を設けた後、Agを膜厚160nmとし反射層とした。紫外線硬化樹脂を塗布し、2μm厚として保護層とした。最後に、膜のないもう一枚の基板を紫外線硬化樹脂で貼合わせて厚さ1.2mmとし、記録媒体とした。

その後、大口径LD(1μm×100μm)を用い、線速3.5m/s、パワー750mW 50

40

Wで記録層を結晶化させた。記録再生は波長655 nm、対物レンズNA 0.65のピックアップヘッドを用いて、記録線速14 m/sで記録密度が0.267 μm/bitとなるように記録した。

【0091】

比較例1の媒体を実施例1と比較した。その結果、初回記録時のジッターは実施例1では7%台だが、比較例1では8%台であり、また1000回繰り返し記録時のジッターは、実施例1では10%台に抑えられているのに対して、比較例1では12%を越えており、いずれの特性も実施例の方が良かった。これは、硫化防止層を設けたことにより、最適な層構成、記録層組成がずれたためと思われる。

また、初回記録時の記録パワー依存性を評価したところ、ジッターを10%未満とするために、実施例5ではPw 1.3 mW以上であれば十分であったのに対して、比較例1では1.4 mW以上にする必要があった。¹⁰

またさらに、比較例1においては、硫化防止層を設けるために製膜装置を改造し、あらたに真空チャンバーを設ける必要があった。このため、媒体1枚あたりの製造コストが上昇した。

また、比較例1においては、記録媒体を記録後、80℃、85%RHの環境に300時間放置したところ、製造した媒体のうち1%くらいの割合で、反射面に欠陥が生じる不良媒体が出た。

【0092】

実施例1 1

20

トラックピッチ0.74 μm、直径12 cm、厚さ0.6 mmのポリカーボネート基板上にマグネットロンスパッタリング法にて、下部保護層にZnS (80 mol%) SiO₂ (20 mol%) を65 nm、相変化記録層にGe : Sb : Te = 4.89 : 77.28 : 17.83 (at %) を17 nm、上部保護層にZrO₂ - SiO₂ (20 mol%) - TiO₂ (20 mol%) - Y₂O₃ (3 mol%) を10 nm、反射放熱層にAgを140 nm順次積層し、更に反射放熱層上にアクリル系紫外線硬化樹脂をスピンドルコートし紫外線照射によって形成した有機保護膜を介して直径12 cm、厚さ0.6 mmのポリカーボネート基板を接着シートにより貼り合せることによりディスクを作成した。このディスクを照射ビーム口径1 μm × 100 μmの光ディスク初期化装置を用い、出力820 mW、ビーム送り速度36 μm/r o t、線速3 m/secの条件で初期結晶化を試みたところ、反射率分布の均一な初期結晶化が可能であった。初期結晶化後、光ディスク評価装置（波長660 nm、NA 0.65）を用いて記録線速17.5 m/sにてEFM+ランダム信号の繰り返し記録を行い、ジッターを測定した。記録パワーは19 mW、バイアスパワー0.1 mW、消去パワー6 mWとし、記録ストラテジは本試料用に1 T周期ストラテジを最適化したものを用いた。また再生は線速3.5 m/s、パワー0.7 mWとした。このとき初回及び1000回オーバーライト後のジッターは、7.8%、9.6%と实用上十分小さく、モジュレーションも62.2%、64.1%とそれぞれと非常に良好な値であった。またこのディスクを湿熱オープンを用いて80℃、85 RH、500時間の加速劣化試験を行い、ジッターや変調度の変化について調査したところ、ジッターの上昇やモジュレーションの変化はほとんど見られず、マーク消失の傾向は見られなかった。³⁰

【0093】

実施例1 2

40

実施例1 1の相変化記録層の組成をGe : Ga : Sb : Te = 4.91 : 2.90 : 76.09 : 16.10 (at %)とした他は、実施例1 1と同様にして光ディスクを作成した。このディスクを照射ビーム口径1 μm × 100 μmの光ディスク初期化装置を用い、出力720 mW、ビーム送り速度36 μm/r o t、線速3 m/secの条件で初期結晶化を試みたところ、反射率分布の均一な初期結晶化が可能であった。このとき記録可能最高線速は実施例1 1に比較し、より高速記録が可能であった。同様にこのディスクを湿熱オープンを用いて80℃、85 RH、500時間の加速劣化試験を行いジッターや変調度の変化について調査したところ、ジッターの上昇やモジュレーションの変化はほとんど見

50

られずマーク消失の傾向は見られなかった。

尚、記録可能最高線速とは、記録・消去パワー及び記録ストラテジを最適化後、初回記録時のジッターが10%以下で記録可能な線速度を示す。

【0094】

実施例13

実施例11の上部保護層組成を $ZrO_2 - SiO_2$ (20 mol %) - TiO_2 (40 mol %) - Y_2O_3 (3 mol %)とした他は、実施例11と同様にして光ディスクを作成した。このディスクを照射ビーム口径 $1\mu m \times 100\mu m$ の光ディスク初期化装置を用い、出力800mW、ビーム送り速度 $36\mu m/\text{rot}$ 、線速 $3m/\text{sec}$ の条件で初期結晶化を試みたところ、反射率分布の均一な初期結晶化が可能であった。初期結晶化後、同様にしてジッターを測定したところ、初回記録のジッターは8.1%と充分小さい値であった。このディスクを湿熱オープンを用いて80°C、85RH、500時間の加速劣化試験を行い、ジッターや変調度の変化について調査したところ、ジッターの上昇やモジュレーションの変化は全く見られなかった。

【0095】

実施例14

実施例11の相変化記録層の組成を $Ge : Ga : Sb : Te = 3.02 : 2.96 : 75.05 : 18.97$ (at %)とした他は、実施例11と同様にして光ディスクを作成した。このディスクを照射ビーム口径 $1\mu m \times 100\mu m$ の光ディスク初期化装置を用い、出力840mW、ビーム送り速度 $36\mu m/\text{rot}$ 、線速 $3m/\text{sec}$ の条件で初期結晶化を試みたところ、反射率分布の均一な初期結晶化が可能であった。初期結晶化後、同様にして、EFM+ランダム信号の記録を行いジッターを測定したところ、初回記録のジッターは7.7%と充分小さい値であったが、このディスクを湿熱オープンを用いて80°C、85RH、100時間の加速劣化試験を行ったところ、100時間後に記録マークの消失傾向が見られた。

【0096】

【発明の効果】

以上のように、請求項1の光記録媒体によれば、特定の層構成及び上部保護層材料したことから、高線速記録において、優れた記録特性を有する相変化型光記録媒体を得ることができる。

【0097】

請求項2～4の光記録媒体によれば、上記記録媒体における上部保護層材料の混合比の範囲又は主成分を限定したことから、高線速、高密度記録において、高感度で、オーバーライト特性及びアモルファスマークの保存信頼性等に優れた記録特性を有する相変化型光記録媒体を得ることができる。

【0098】

請求項5及び6の光記録媒体によれば、上記記録媒体において特定下部保護層材料したことから、オーバーライト特性を向上させ、記録マークをより安定して形成することができる。

【0099】

請求項7の光記録媒体によれば、上記記録媒体において、下部保護層と記録層の間に下部第2保護層を設け、該下部第2保護層も前記上部保護層と同様の材料したことから、繰り返し記録特性をより改善することができる。

【0100】

請求項8～13の光記録媒体によれば、初期結晶化も容易でオーバーライトによる特性劣化も少ないなど優れた記録層を形成することができ、高線速記録において優れた記録特性と保存特性を有する相変化型光記録材料を得ることができる。

【0101】

請求項14の光記録媒体によれば、記録層を特定の原子及び原子比率のもので形成したことから、高線速、高密度記録において、高感度でオーバーライト特性に優れ、特に記録マ

10

20

30

40

50

ークの保存信頼性に優れた相変化型光記録媒体を得ることができる。

【0102】

請求項15の光記録媒体によれば、上記記録層に更に特定の元素を含有させたことから、より高線速記録に適した相変化型光記録媒体を得ることができる。

【0103】

請求項16及び17の光記録媒体によれば、反射層を最適な材料で形成したことから、記録マークをより安定して形成することができる。特にAgを主成分とする反射層としたことにより、感度が向上し、記録マークの形成をさらに安定にすることができる。

【0104】

請求項18及び19の光記録媒体によれば、上部保護層の膜厚が4nm～20nm、或いは下部保護層の膜厚が50nm～200nmであることから、感度が悪化せず、また冷却速度が遅くならず、高密度高線速記録において、優れた記録特性が得られ、しかも保存特性の良好な相変化型光記録媒体を得ることができる。10

【0105】

請求項20の光記録媒体によれば、下部第2保護層の膜厚が2nm～10nmであることから、放熱性を悪化させることなく繰り返し記録特性をより改善するなど高密度高線速記録において優れた記録特性と保存特性を有する相変化型光記録媒体を得ることができる。

【0106】

請求項21及び22の光記録媒体によれば、記録層の膜厚が12nm～20nm、或いは反射層の膜厚が90nm～200nmであることから、いずれも最適膜厚であり、記録特性に優れた相変化型光記録媒体を得ることができる。20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における第一の光記録媒体の例を示す概略断面図。

【図2】本発明における第二の光記録媒体の例を示す概略断面図。

【図3】上部保護層材料がZr₂O系の場合とZnS-SiO₂の場合のオーバーライト回数によるジッター変化を示すグラフ。

【図4】本発明におけるパルスパターンを模式的に示す図。

【符号の説明】

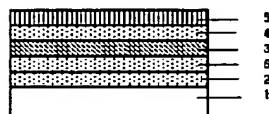
- 1 基板
- 2 下部保護層
- 3 記録層
- 4 上部保護層
- 5 銀あるいは銀合金反射層
- 6 下部第2保護層

30

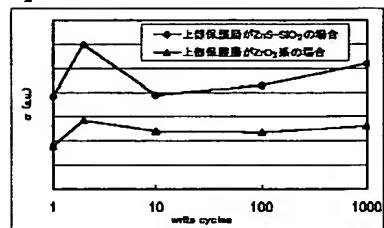
【図 1】



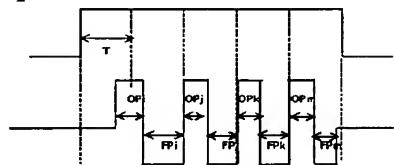
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G 1 1 B	7/24	5 3 5 H
G 1 1 B	7/24	5 3 8 E
G 1 1 B	7/24	5 3 8 F
B 4 1 M	5/26	X

(72)発明者 出口 浩司

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 三浦 裕司

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H111 EA04 EA23 EA32 FA01 FA12 FA14 FA23 FA25 FA27 FB05

FB09 FB12 FB16 FB17 FB18 FB20 FB21 FB30

SD029 JA01 JB18 JB35 LA14 LA17 LA19 LB11 MA13 MA14